

А. Р. Гарифуллина, В. А. Сысоев, Е. В. Белоусова

ПРИМЕНЕНИЕ НЕИЗОЦИОНАТНЫХ УРЕТАНОВ ПРИ ВЫДЕЛКЕ ШКУРОК ЧЕРНО-БУРОЙ ЛИСЫ

Ключевые слова: лиса черно-бурая, дубление, температура сваривания.

Исследована возможность применения неизоционатных уретанов в процессе алюминиевого дубления шкурки чернобурки с целью повышения эффективности дубления и увеличения температуры сваривания.

Keywords: silver fox, tanning, svarivaniye temperature.

Possibility of application of neizotsionatny urethanes in the course of a Al tanning of skins of a silver fox for the purpose of increase of efficiency of tanning and increase in temperature of a svarivaniye

Введение

Большое разнообразие пушно-меховых изделий не всегда удовлетворяет требованиям современного потребителя. Наряду с прочностными характеристиками особое внимание уделяется мягкости и легкости изделий, его эстетическим характеристикам. Нельзя забывать о рациональном использовании природных ресурсов и негативном влиянии новых химических реагентов на окружающую среду. Ведущими зарубежными фирмами создаются и разрабатываются широкий ассортимент высокоэффективных химических материалов, применение которых в сочетании с новыми технологиями обработки шкурки обеспечивают стабильное получение высококачественного полуфабриката пушнины. Однако при этом существенно увеличивается себестоимость обработки.

Среди разнообразных изделий из меха нельзя не остановить свое внимание на изделиях из лисиц. Шкурки лисиц притягивают своей красотой и мягкостью. Этот мех всегда ценится и заслуживает особого внимания. На меховых предприятиях используют новые химические соединения повышающие термостойкость шкурки, однако в основном это хромсодержащие дубители, маскированные различными высокомолекулярными органическими соединениями. Практический интерес представляют работы по разработке и внедрение в технологию процесса выделки пушно-мехового сырья, доступных нетоксичных химических материалов, повышающих физико-механические свойства кожаной ткани и интенсифицирующих процесс дубления [1].

В рамках решения указанной задачи исследована возможность использования продуктов модификации пропиленкарбоната (ПК), в частности уретангликоля (УГ), уретангликоля на основе этилендиамина (УГД) и уретанформальдегидного олигомера (УФО), при выделке шкурки черно-бурой лисы [2].

Экспериментальная часть

С целью повышения эффективности алюминиевого дубления шкурки черно-бурой лисы и возможности снижения использования хрома в технологическом процессе исследована возможность

применения неизоционатных уретанов (УГ, УГД и УФО) [3]. Эти продукты содержат первичные гидроксильные и уретановые группы. Энергетические характеристики указанных групп определяют высокие показатели межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, уретановая группа и соседняя с ней гидроксильная способны к образованию водородных связей с соответствующими группами коллагена. Таким образом, блокирование азотсодержащих групп белка, должно предотвратить преждевременное связывание дубителя с коллагеном.

Для исследований было использовано сырье шкурки черно-бурой лисы пресно-сухого способа консервирования. Все операции по выделке чернобурки до дубления проводили по методике, соответствующей принятой для указанного вида сырья. Процесс алюмохромового дубления чернобурки проводили с добавлением в дубильные ванны неизоционатных уретанов с концентрацией от 5 г/дм³ до 10 г/дм³ за пол часа до подачи алюмоаммонийных квасцов и хромового дубителя при ЖК = 20, NaCl = 50 г/дм³. Концентрацию хромового дубителя уменьшили в два раза.

Также проводили дубление контрольного образца по традиционной методике алюмохромового дубления. Процесс дубления контролировали по температуре сваривания кожаной ткани лисы, данные представлены на рисунке 1.

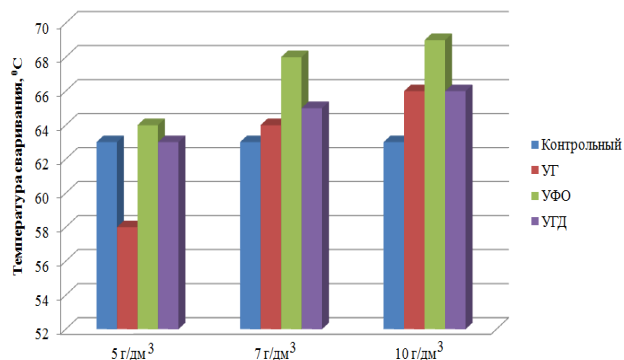


Рис. 1 – Гистограммы температуры сваривания полуфабриката черно-бурой лисы по комбинированному методу дубления, с применением продуктов модификации при различных концентрациях

Из вышеприведенной гистограммы видно, что обработка сырья лисы черно-бурой продуктами модификации ПК приводит к увеличению температуры сваривания полуфабриката с повышением концентрации олигомеров по сравнению с контрольными образцами, несмотря на снижение начальной концентрации хрома в два раза. Лучшим пенетрирующим и структурирующим эффектом по отношению к контрольному образцу проявляется в случае использования рабочих растворов с концентрацией продуктов модификацией ПК 10 г/дм³.

В отличие от низкофункциональных уретангликолей, УФО обладает всеми преимуществами мономерных уретанов, а также имеет повышенную функциональность. Данное качество определяет возможность его участия непосредственно в процессе дубления. Таким образом, блокирование азотсодержащих групп белка, снижает основность, тем самым, предотвращая преждевременное связывание дубителя с коллагеном.

Для дальнейших исследований кожной ткани после дубления проводилась сушка в естественных условиях, до значения влагосодержания образцов 11-12 %, что соответствует нормам ГОСТ 6803-72 и не превышает 14%. Содержание влаги влияет на толщину и площадь кожной ткани, на предел прочности, сжатия, плотность и упруго-пластичные свойства.

Одним из основных показателей эффекта дубления является фиксация пористости коллагена после испарения из него воды или другой пропитывающей жидкости, в результате которого достигается увеличение количества сшивок между элементами структуры, вследствие чего происходит упрочнение коллагенового каркаса. Расчет данного показателя подтверждает заметную роль уретановых компонентов в процессе дубления (рис. 2). Пористость дубленого полуфабриката определялась пикнометрическим методом. Измерение пористости контрольных и опытных образцов показало большую степень фиксации пористости дермы в случае ее обработки продуктами модификации ПК при 7 и 10 г/дм³.

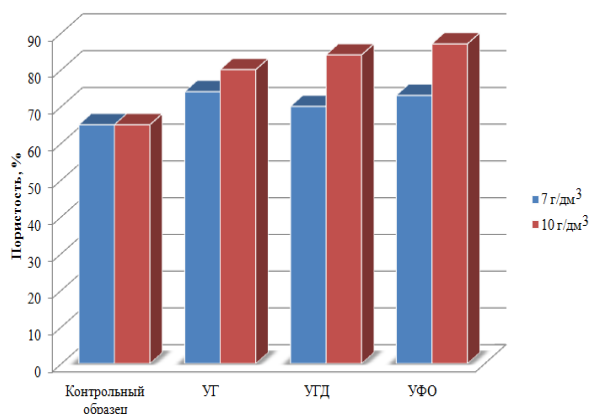


Рис. 2 – Показатель пористости кожной ткани лисы

Как видно из рис. 2 пористость опытных образцов увеличивается в среднем на 10-15% по

сравнению с контрольным образцом. Это свидетельствует о появлении дополнительных поперечных сшивок благодаря продуктам модификации ПК. Однако чрезмерное повышение пористости также не желательно для образцов обработанных продуктами модификации ПК 10 г/дм³.

Были сделаны микрофотографии на лазерном микроскопе OLIMPUS OLS-4000. На представленных микрофотографиях можно увидеть, что структура контрольного образца неравномерна, существуют участки с пустотами разных размеров, так же наблюдаются участки с очень плотной и неравномерной структурой, видны склеенные пучки коллагеновых волокон (рис. 3). На микрофотографиях опытных образцов видно более равномерное распределение коллагеновых волокон, что способствует повышению пористости, кожная ткань имеет более плотную и равномерную структуру по всей площади (рис. 4,5).

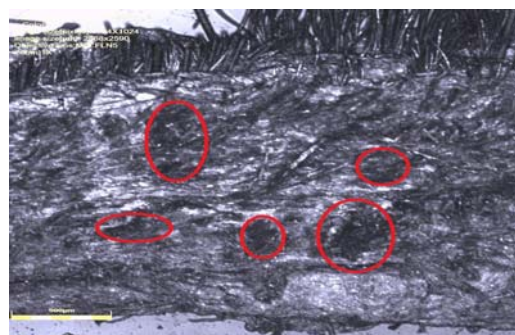


Рис. 3 – Фотография среза кожной ткани контрольного образца черно-бурой лисы при x100- кратном увеличении

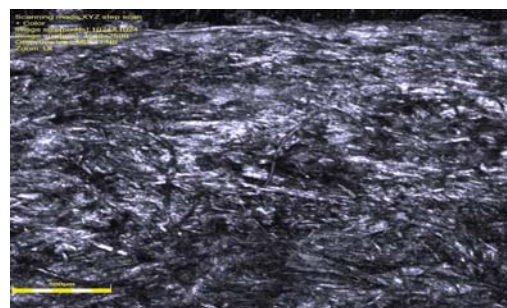


Рис. 4 – Фотография среза кожной ткани черно-бурой лисы, при использовании УГ при x100- кратном увеличении

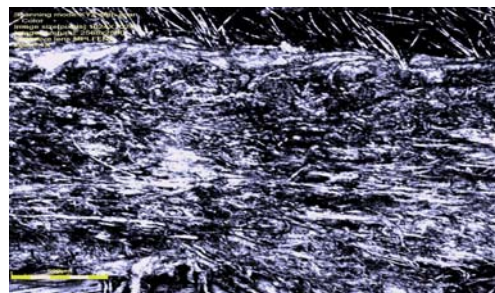


Рис. 5 – Фотографии среза кожной ткани черно-бурой лисы, при использовании УФО при x100- кратном увеличении

По результатам проведенных экспериментов, подобраны оптимальные концентрации УГ, УФО и УГД= 7г/дм³ для комбинированного метода дубления черно-бурой лисы.

Экспериментальные данные показали, что использование продуктов модификации ПК в процессе алюмохромового метода дубления повышают диффузию дубителя в структуру кожаной ткани лисы, сохраняя основные требования свойств ПФ. Увеличивается температура сваривания от 3 до 5⁰С, несмотря на снижение начальной концентрации хрома в 2 раза, повышается пористость в среднем на 17%.

Литература

1. Сысоев В.А. Повышение эффективности хромового дубления при использовании продуктов модификации циклокарбонатов / В.А.Сысоев, И.Ш.Абдуллин, А.Р.Гарифуллина, А.М.Семенов, А.И.Салимова // Кожевенно-обувная промышленность. -2009.-№3.-С.16-17.
2. Сысоев В.А. Применение продуктов модификации пропиленкарбоната при выделке шкур кролика / В.А.Сысоев, А.Р.Гарифуллина // Вестник казанского технологического университета, Казань, 2012 - №14.-С. 55-57
3. Сысоев А.В. Матричная изоляция наноструктуры коллагена мономерными уретанами / В.А.Сысоев // Вестник казанского технологического университета, Казань, 2010 - №11.-С. 588-589

© **А. Р. Гарифуллина** – канд. техн. наук, инж. каф. плазмохимических и нанотехнологий высомолекулярных материалов КНИТУ; **В. А. Сысоев** – д-р техн. наук. проф. той же кафедры, ov_stoyanov@mail.ru; **Е. В. Белоусова** – студ. той же кафедры.

© **A. R. Garifullina** - candidate of technical sciences, chairs Plasmochimical and nanotechnologies vysomolekulyarnykh of materials KNRTU; **V. A. Sisoev** - doctor of engineering, professor chairs Plasmochimical and nanotechnologies vysomolekulyarnykh of materials KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru; **E. V. Belousova** - student chairs Plasmochimical and nanotechnologies vysomolekulyarnykh of materials KNRTU.